

ÜBER DIE OXALATMETHODE IN DER CHEMISCHEN BODENANALYSE

OM OXALATMETODENS ANVÄNDNING VID KEMISK JORDANALYS

AV
OLOF TAMM

STUDIER ÖVER INSAMLINGSTEKNIKEN VID UNDERSÖKNINGAR ÖVER MARKENS DJURLIV

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE AUSLESEMETHODEN BEIM STUDIUM DER BODENFAUNA

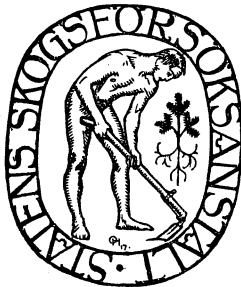
AV
I. TRAGÅRDH OCH K. H. FORSSLUND

OM SKOGSDIKNINGSPLANERS UPPRÄTTANDE I ÖVRE NORRLAND

SYNPUNKTER OCH FÖRSLAG FRAMKOMNA I SAMBAND MED EN SKOGSDIKNINGS-
PLANS UPPRÄTTANDE FÖR GRANKOTTALIDEN PÅ ÖRÅ REVIR

ÜBER DIE AUFSTELLUNG VON WALDDRÄNIERUNGSPLANEN IM OBEREN NORRLAND

AV
C. MALMSTRÖM OCH M. MALMGÅRD



MEDDELANDEN FRÅN STATENS SKOGSFÖRSÖKSANSTALT
HÄFTE 27 · Nr 1—3

MEDDELANDEN
FRÅN
STATENS
SKOGSFÖRSÖKSANSTALT

HÄFTE 27. 1932—34

MITTEILUNGEN AUS DER
FORSTLICHEN VERSUCHS-
ANSTALT SCHWEDENS

27. HEFT

REPORTS OF THE SWEDISH
INSTITUTE OF EXPERIMENTAL
FORESTRY

N:o 27

BULLETIN DE L'INSTITUT D'EXPERIMENTATION
FORESTIERE DE SUÈDE

N:o 27



REDAKTÖR:
PROFESSOR DR HENRIK HESSELMAN

INNEHÅLL:

	Sid.
TAMM, OLOF: Über die Oxalatmethode in der chemischen Bodenanalyse. Om oxalatmetodens användning vid kemisk jordanalys	19
TRÄGÅRDH, IVAR och FORSSLUND, KARL-HERMAN: Studier över insamlingstekniken vid undersökningar över markens djurliv Untersuchungen über die Auslesemethoden beim Studium der Bodenfauna	21 45
MALMSTRÖM, CARL och MALMGÅRD, MARTIN: Om skogsdikningsplaners upprättande i övre Norrland. Synpunkter och förslag framkomna i samband med en skogsdikningsplans upprättande för Grankottaliden på Örå revir	69
Über die Aufstellung von Walddränierungsplänen im oberen Norrland	120
MALMSTRÖM, CARL: Om resultaten av en 70-årig myrdikning i Västerbotten	123
Über die Resultate einer 70-jährigen Moorentwässerung in Wästerbotten (Nordschweden)	142
HESSELMAN, HENRIK: Några studier över fröspridningen hos gran och tall och kalhyggets besåning	145
Einige Beobachtungen über die Beziehung zwischen der Samenproduktion von Fichte und Kiefer und der Besamung der Kahlhiebs	174
TIRÉN, LARS: Nyare fältförsöksmetodik, belyst genom några skogsodlingar på Kulbäckslidens försökspark	183
More recent methods of field experiments illustrated by forest cultivation in Kulbäcksliden experimental forest	222
PETRINI, SVEN: Ett 25-årigt försök med naturföryngring i norrländsk råhumusgranskog. Norrfloornrådet, Haverö s:n, Medelpad	223
Ein 25-jähriger Versuch mit natürlicher Verjüngung in norrländischem Rohhumusfichtenwald	285
TAMM, OLOF: Om mekanisk analys av svenska skogsjordar	289
Über die mechanische Analyse von schwedischen Waldböden	311
Redogörelse för verksamheten vid Statens skogsförsöksanstalt under femårsperioden 1927—1931 jämte förslag till arbetsprogram. (Bericht über die Tätigkeit der Forstlichen Versuchsanstalt Schwedens während der Periode 1927—1931; Account of the work at the Swedish Institute of Experimental Forestry in the period 1927—1931).	
I. Gemensamma angelägenheter (Gemeinsame Angelegenheiten; Common topics) av HENRIK HESSELMAN	313
II. Skogsavdelningen (Forstliche Abteilung; Forestry division) av HENRIK PETTERSON	315

	Sid.
III. Naturvetenskapliga avdelningen (Naturwissenschaftliche Abteilung; Botanical-Geological division) av HENRIK HESSELMAN	320
IV. Skogsentomologiska avdelningen (Forstentomologische Abteilung; Entomological division) av IVAR TRÄGÄRDH	332
V. Avdelningen för föryngringsförsök i Norrland (Abteilung für Verjüngungsversuche in Norrland; Division for Afforestation in Norrland) av EDVARD WIBECK	339
 Redogörelse för verksamheten vid Statens skogsförsöksanstalt under år 1931. (Bericht über die Tätigkeit der Forstlichen Versuchsanstalt Schwedens im Jahre 1931; Report on the work of the Swedish Institute of Experimental Forestry in 1931).	
Allmän redogörelse av HENRIK HESSELMAN	354
I. Skogsavdelningen (Forstliche Abteilung; Forestry division) av HENRIK PETTERSON	354
II. Naturvetenskapliga avdelningen (Naturwissenschaftliche Abteilung; Botanical-Geological division) av HENRIK HESSELMAN	359
III. Skogsentomologiska avdelningen (Forstentomologische Abteilung; Entomological division) av IVAR TRÄGÄRDH	360
IV. Avdelningen för föryngringsförsök i Norrland (Abteilung für die Verjüngungsversuche in Norrland; Division for Afforestation in Norrland) av EDVARD WIBECK	361
 Redogörelse för verksamheten vid Statens skogsförsöksanstalt under år 1932. (Bericht über die Tätigkeit der Forstlichen Versuchsanstalt Schwedens im Jahre 1932; Report on the work of the Swedish Institute of Experimental Forestry in 1932).	
Allmän redogörelse av HENRIK HESSELMAN	365
I. Skogsavdelningen (Forstliche Abteilung; Forestry division) av HENRIK PETTERSON	365
II. Naturvetenskapliga avdelningen (Naturwissenschaftliche Abteilung; Botanical-Geological division) av HENRIK HESSELMAN	366
III. Skogsentomologiska avdelningen (Forstentomologische Abteilung; Entomological division) av IVAR TRÄGÄRDH	371
IV. Avdelningen för föryngringsförsök i Norrland (Abteilung für die Verjüngungsversuche in Norrland; Division for Afforestation in Norrland) av EDVARD WIBECK	372
 Redogörelse för verksamheten vid Statens skogsförsöksanstalt under år 1933. (Bericht über die Tätigkeit der Forstlichen Versuchsanstalt Schwedens im Jahre 1933; Report on the work of the Swedish Institute of Experimental Forestry in 1933).	
Allmän redogörelse av HENRIK HESSELMAN	374
I. Skogsavdelningen (Forstliche Abteilung; Forestry division) av HENRIK PETTERSON	374

	Sid.
II. Naturvetenskapliga avdelningen (Naturwissenschaftliche Abteilung; Botanical-Geological division) av HENRIK HESSEL- MAN	376
III. Skogsentomologiska avdelningen (Forstentomologische Abteilung; Entomological division) av IVAR TRÄGÅRDH.....	378
IV. Avdelningen för föryngringsförsök i Norrland (Ab- teilung für die Verjüngungsversuche in Norrland; Division for Afforestation in Norrland) av EDVARD WIBECK.....	378



ÜBER DIE OXALATMETHODE IN DER CHEMISCHEN BODENANALYSE.

Früher ist gezeigt worden (TAMM 1922), dass der Gehalt einer Bodenprobe an ausgefällten Aluminium- und Eisenkolloiden dadurch bestimmt werden kann, dass man zweimal die Probe mit einer Lösung von saurem Ammoniumoxalat extrahiert, in welcher man auch neutrales Ammoniumoxalat aufgelöst hat. Das neutrale Ammoniumoxalat setzt die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung herab, wodurch erzielt wird, dass sie kaum merkbar die silikatischen Bodenmineralien angreift. Nicht nur Aluminium- und Eisenkolloide werden von der Extraktionsflüssigkeit gelöst, sondern auch Kieselsäure und Humusstoffe. Der aus Humus, Aluminiumverbindungen, Eisenverbindungen und Kieselsäure bestehende Kolloidkomplex, der die Illuvialhorizonte schwedischer Podsolböden und Braunerden kennzeichnet, wird so durch die Extraktionsflüssigkeit, unten schlechthin Oxalatlösung genannt, aufgeschlossen. Nach der Behandlung erhält man als Rückstand ein graues Mineralpulver, das sich jedoch bei näherer Untersuchung als etwas Humusstoffe enthaltend erweist. Die Humuskomponente wird demnach nicht vollständig gelöst. Die in der Bodenprobe vorhandenen adsorbierten Kationen werden natürlich bei der Oxalatbehandlung in Lösung gebracht. Hierbei wird jedoch leider das Kalzium in unlösliches Oxalat umgewandelt und kann daher nicht bestimmt werden. Die adsorbierten Basen werden deshalb am besten in einer besonderen Probe durch Extraktion mittelst Chlorammoniumlösung oder auf andere Weise bestimmt.

Eine Analyse von Bodenproben mit saurem Ammoniumoxalat kann folgendermassen ausgeführt werden. Zwei bis fünf Gramm der Bodenprobe werden 60 Minuten lang mit 100 ccm der Lösung geschüttelt, die pro Liter 0,2 Grammoleküle saures Ammoniumoxalat und 0,075 Grammoleküle neutrales Ammoniumoxalat enthält (Lösung A, Tab. 1). Diese Lösung ist schwach sauer, $p_H = 3,20-3,30$. Nach dem Schütteln wird durch ein gewöhnliches Papierfilter filtriert. Der Rückstand auf dem Filter wird ein paarmal mit oxalathaltigem Wasser gewaschen und aufs neue 60 Minuten lang mit 100 ccm Oxalatlösung geschüttelt, danach filtriert

und wiederum gewaschen. Die beiden erhaltenen Filtrate werden vereinigt und zur Trockne eingedampft, die Ammoniumsalze werden abgeraucht und organische Stoffe verascht, worauf der Rückstand mit etwas Soda aufgeschlossen und nach gewöhnlichen Methoden analysiert wird. In der beschriebenen Weise sind alle früheren Analysen (TAMM 1922, LUNDBLAD 1924, TAMM 1931) ausgeführt worden.

Die Methode wurde an Waldböden mehrerer Typen geprüft und befriedigend befunden, welche Böden indessen sämtlich arm an Ton, d. h. an Partikeln von der Grösse $< 2 \mu$, waren. Es waren Sandböden, Moränenböden und schluffhaltige Feinsande (0,2—0,002 mm). Solche Böden enthalten höchstens einige wenige Prozent Ton, und dieser besteht ausserdem aus relativ groben Tonpartikeln. Die untersuchten Böden bestehen wie gröbere schwedische Böden im allgemeinen aus praktisch unverwitterten Gesteinsmineralien in Mischung mit solchen Kolloiden, die von der Oxalatlösung gelöst werden. Bis zu einem gewissen Grade schien diese auch die Mineralien selbst anzugreifen, denn bei wiederholten Extraktionen einer Bodenprobe werden stets kleine Mengen Al, Fe und SiO_2 herausgelöst. Ein mit Oxalatlösung erhaltenes Extrakt des Filtrierrückstandes nach der ersten und zweiten Extraktion einer Bodenprobe pflegt so 0,07—0,15 % ausgelöste Bestandteile zu enthalten, die sich hauptsächlich auf Al_2O_3 , Fe_2O_3 und SiO_2 verteilen. Dieses Resultat wurde auch von LUNDBLAD (1924) erhalten, der die Oxalatmethode einer eingehenden Prüfung in dieser Hinsicht unterzog. Die Prozentzahlen sind wie stets unten im Verhältnis zu der ursprünglich abgewogenen Menge lufttrockenem Boden angegeben. LUNDBLAD wandte mit Erfolg die Oxalatmethode zur Charakterisierung schwedischer Braunerden an. Er arbeitete mit Moränenböden granitischer Zusammensetzung.

Nach diesen Untersuchungen erschien die Oxalatmethode als sehr geeignet, die Wanderungen der Kolloide und ihre Ausfällung im Boden zu prüfen. Sie ist auch von mehreren Forschern übernommen und mit Erfolg benutzt worden (WEIS 1929, 1932, WITTICH 1930). Indessen war meine Untersuchung über die Methode eigentlich, wie auch angegeben wurde, präliminär, und mehrere wichtige Fragen betreffs derselben waren noch unaufgeklärt. Von diesen seien hier besonders folgende genannt:

1. Welche Konzentration der Oxalatlösung ist die idealste?
2. Welche Extraktionszeit ist die geeignetste?
3. Kann die Oxalatmethode auch mit Vorteil auf tonige Böden angewandt werden?
4. In welcher Weise wird Kieselsäure durch die Oxalatlösung gelöst, und kann die Oxalatmethode mit Anspruch auf Zuverlässigkeit zur Bestimmung der Menge ausgefällter Kieselsäure in Böden benutzt werden?

Allgemeine Gesichtspunkte.

In den letzten Jahren sind eine Reihe grundlegender Arbeiten über die Chemie des Bodens veröffentlicht worden. GEDROIZ (1926, 1929), WIEGNER (WIEGNER u. PALLMAN 1929, u. a. Arbeiten), ODÉN (1927) und andere Forscher haben durch ihre Forschungen unsere Kenntnis von den verwickelten chemischen Zusammenhängen im Boden beträchtlich gefördert. Im Zusammenhang mit diesen Forschungen sind auch neue Analysemethoden zutage getreten, vor allem hat GEDROIZ neue, grundlegende angegeben. Es dürfte notwendig sein, GEDROIZ' Methoden hier kurz zu diskutieren als Unterlage für eine Beurteilung des Wertes und der Anwendbarkeit der Oxalatmethode.

GEDROIZ hat vor allem dem sog. adsorbierenden Komplex des Bodens seine Aufmerksamkeit gewidmet. Hierunter versteht man die komplizierten Mischungen verschiedener Kolloide, Mineralien usw., die im Boden Ionen verschiedener Art adsorbieren, um sie bei anderen Gelegenheiten wieder abzuliefern, kurz gesagt die Bestandteile, die seit alters als zeolithische bezeichnet worden sind, ohne dass man von ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nähere Kenntnis gehabt hat. GEDROIZ betrachtet den adsorbierenden Komplex als aus einer organischen und einer mineralischen Komponente bestehend. Die mineralische besteht seiner Ansicht nach aus salzartigen Aluminiumsilikaten, die organische aus organo-mineralischen Komplexen (Humatkomplexen). Physikalisch ist der adsorbierende Komplex nach GEDROIZ den kolloiden Bestandteilen des Bodens gleichzustellen. Doch hält er es für höchst wahrscheinlich, dass auch gröbere Bodenpartikeln an den Reaktionen teilzunehmen vermögen, die für den adsorbierenden Komplex charakteristisch sind. Als Grenze für die kolloiden Dimensionen setzt er $0,00025$ mm, d. h. $0,25 \mu$ an, aber er setzt dabei voraus, dass auch Partikeln von der Grösse $0,25 - 1 \mu$ an den Ionenaustauschreaktionen teilnehmen können. Mit den fraglichen Dimensionen meint GEDROIZ Primärpartikeln, gewöhnlich aber haben sich diese zu sekundären Aggregaten verschiedener Grösse zusammengeschlossen, die nicht ohne weiteres von größeren Partikeln unterschieden werden können. Dadurch dass man den adsorbierten Komplex vollständig mit Natriumionen unter Verdrängung anderer, vorher adsorbierter Ionen sättigt, bringt man denselben dazu, sich in Primärpartikeln aufzuteilen, die abgesondert und analysiert werden können. GEDROIZ behandelt eine Bodenprobe zuerst mit NaCl-Lösung. Hierauf wird der in Wasser aufgeschwemmte Boden bis zum Verschwinden der Chlorreaktion dialysiert. Nachdem der Boden auf diese Weise behandelt worden ist, ist er vollständig in Primärpartikeln aufgeteilt. Durch Sedimentierung unter Anwen-

derung einer Fallhöhe von 8 cm und einer Fallzeit von 21 Tagen (GEDROIZ, a. a. O., S. 190) können Partikeln von der Grösse 0,00025 mm abgetrennt und danach aufgesammelt und analysiert werden. Statt der zeitraubenden Sedimentierung kann man indessen Separierung mittelst Zentrifuge anwenden (siehe S. MATTSON, 1931, S. 69).

Obwohl eine Analyse der allerfeinsten Partikeln der Böden zweifellos geeignet ist, Licht auf wichtige Teile der Bodenchemie zu werfen, ist es doch nicht immer sicher, dass man mit einer solchen Analyse wirklich das bestimmt, was man zunächst im Auge gehabt hat, nämlich den adsorbierenden Komplex. GEDROIZ selbst hat, wie oben erwähnt, darauf hingewiesen, dass auch etwas grössere Bodenpartikeln als die, welche kolloide Dimensionen besitzen, an dem allgemeinen Ionenaustausch teilnehmen. In Wirklichkeit dürfte diese Fehlerquelle recht schwierig zu vermeiden sein, wenn es sich wie in Schweden um Böden handelt, die wesentlich aus unverwitterten Partikeln von Gesteinsmineralien bestehen, die von Gletschereis zermahlen worden sind. Es ist bekannt, dass frische Silikatmineralien, wie Feldspate, mit neutralen Salzlösungen unter Ionenaustausch reagieren. Die Erscheinung erreicht jedoch nie grössere Proportionen, sie scheint sich nur an der Oberfläche der Mineralpartikeln abzuspielen. Anders verhält es sich jedoch mit den Glimmermineralien, speziell Biotit, der in schwedischen Böden, vor allem in Tonen, ein äusserst allgemeiner und auch quantitativ bedeutungsvoller Bestandteil ist. Biotit vermag in grosser Ausdehnung seine Kaliumionen gegen Wasserstoffionen auszutauschen. V. M. GOLDSCHMIDT (GOLDSCHMIDT o. JOHNSON, 1922, S. 42) schreibt hierüber¹: »Die Verwitterung der Glimmermineralien dürfte ein typisches Beispiel der Erscheinung sein, die F. RINNE als kristallographischen Abbau oder kristallographischen Umbau definiert hat, ein Stoffumtausch ohne Vernichtung des mechanischen Zusammenhangs des Kristalls.

Wir müssen uns vorstellen, dass Austausch von Kali gegen Wasser² oder von Kali gegen andere Basen nicht nur an der Oberfläche der Glimmerkristalle vor sich geht, sondern auch in den tieferen Partien der Kristalle, auf ähnliche Weise wie der Stoffumtausch in Zeolithen und in Permutit. Dies gilt speziell für Biotit, aber auch bis zu einem gewissen Grad für Muskowit.»

Nach GOLDSCHMIDT hat also der Biotit schon im unverwitterten Zustand zeolithartige Eigenschaften. Der Unterschied zwischen Biotit bzw. Zeolith und einem gewöhnlichen Silikatmineral ist unter solchen Verhält-

¹ Aus dem Norwegischen von O. TAMM übersetzt.

² Die Terminologie ist die in der mineralogischen Litteratur gebräuchliche. Statt Wasser und Kali kann man Wasserstoffionen und Kaliumionen sagen. Bemerkung von O. TAMM.

nissen der, dass die ersteren Ionenauswanderung aus dem Inneren des Minerals gestatten, während gewöhnliche Silikatminerale, wie Feldspate, Ionen nur in ihrer Oberflächenschicht austauschen können.

Aus dem Angeführten ist ohne weiteres verständlich, dass die zeitraubende und ziemlich schwierige Prozedur der Absonderung der Kolloide eines Bodens auf mechanischem Wege nach Sättigung mit Na-Ionen und Dialyse nicht notwendigerweise zum Ziele zu führen braucht: einer Absonderung der beim Basenaustausch aktiven Bestandteile. Überdies haftet ihr ein wichtiger Übelstand an: sie unterscheidet nicht zwischen Kolloiden, die infolge der Tätigkeit der bodenbildenden Prozesse entstanden sind, und den Partikeln von kolloiden Dimensionen, die schon von Anfang an vorhanden sind. Letztere fanden sich in der Ablagerung, die das Substrat für die bodenbildenden Prozesse gewesen ist.

Das Angeführte dürfte genügen, um zu zeigen, dass die von GEDROIZ angegebene Methode zur Bestimmung des adsorbierenden Komplexes des Bodens nicht völlig geeignet als Analysenmethode für schwedische Waldböden ist, sofern es sich um eine rasche Orientierung über den Gehalt an ausgefällten Kolloiden handelt. Dies muss mittelst einer billigen Methode geschehen, die Massenbestimmungen erlaubt. Als solche erscheint dagegen die Oxalatmethode sehr geeignet. Für eingehende, chemische Bodenforschung besitzt natürlich GEDROIZ' Methode in unserem Lande wie anderwärts ihren grossen Wert.

GEDROIZ hat indessen auch eine Methode zur Bestimmung gewisser von den Bestandteilen des adsorbierenden Komplexes auf rein chemischem Wege angegeben. Er betrachtet die Hauptmasse des mineralischen Teiles des adsorbierenden Komplexes als eine Mischung oder Verbindung von Kieselsäure und Aluminium. Diese beiden Stoffe können dadurch bestimmt werden, dass die Probe mit verdünnten Alkalien extrahiert wird. GEDROIZ wendet 5 %-iges KOH an. Die Bodenprobe wird mit der Kaliumhydroxyldlösung dreissig Minuten lang in kochendem Wasserbad digeriert, wobei die Flüssigkeit alle zehn Minuten umgerührt wird. Hierauf wird filtriert, wonach Kieselsäure und Aluminium in dem Filtrat mittelst gewöhnlicher Methoden bestimmt werden. Da die Humuskomponente in dem adsorbierenden Komplex auf andere Weise leicht bestimmt werden kann, hat man so eine Möglichkeit, sich rasch über die wichtigeren Bestandteile desselben zu orientieren, speziell diejenigen, die aus den durch die Bodenbildungsprozesse entstandenen Kolloiden im Boden bestehen. GEDROIZ' Methode stimmt im Prinzip mit jenen Methoden überein, die seit lange zur Bestimmung der Kieselsäure verwendet werden, welche bei

Behandlung einer Bodenprobe mit Salzsäure freigemacht, dabei aber unlöslich wird. Das Neue ist, dass er sie auf den Boden direkt anwendet.

GEDROIZ' Alkalimethode hat in vielen Fällen der Forschung grosse Dienste erwiesen. Eine Schwäche haftet ihr jedoch unstreitig an, nämlich dass man nicht die Eisenkomponente in dem Kolloidkomplex des Bodens bestimmen kann. In unseren schwedischen Waldböden spielt diese Komponente eine sehr wichtige Rolle, bezüglich dieser Böden würde es daher notwendig sein, GEDROIZ' Alkalimethode durch eine Methode zur Eisenbestimmung zu ergänzen.

Die Oxalatmethode ist für ungefähr denselben Zweck wie GEDROIZ' Alkalimethode bestimmt, nämlich gewisse Hauptkomponenten im Kolloidkomplex des Bodens zu bestimmen. Sie hat vor GEDROIZ' Methode den Vorteil, dass sie auch eine Bestimmung des in kolloidalem Zustand ausgefallten Eisens erlaubt. Ausser Eisen, Aluminium und Kislensäure löst die Oxalatlösung übrigens Titan und andere Stoffe heraus, die in kleinen Mengen in den Kolloidkomplex des Bodens eingehen. Im folgenden soll die Oxalatmethode einer Prüfung über die bereits früher angestellte hinaus unterzogen werden, um ihre Vorteile und ihre Anwendbarkeit noch besser festzustellen.

Versuche mit Oxalatlösungen verschiedener Wasserstoffionenkonzentrationen an Böden von verschiedenem Typus.

Vier verschiedene Oxalatlösungen, im folgenden A, B, C und D genannt, wurden bereitet. Von diesen stimmt A mit der Lösung überein, die sowohl von mir wie von LUNDBLAD bei unseren früheren Untersuchungen verwendet worden ist. Tabelle 1 illustriert die Zusammensetzung und die Eigenschaften der vier Lösungen. Die Wasserstoffionen-

Tab. 1. Zusammensetzung der angewandten Lösungen von saurem und neutralem Ammoniumoxalat.

	A	B	C	D
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ g/l	24,90	17,77	32,00	49,1
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ g/l	12,605	3,154	3,154	3,154
pH.....	3,25	3,9	4,14	4,36
$[\text{H}^+]$	$56,2 \cdot 10^{-5}$	$12,6 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$4,37 \cdot 10^{-5}$
$[\text{NH}_4^+]$ approx.	$3,5 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$4,5 \cdot 10^{-1}$	$6,9 \cdot 10^{-1}$
$[\text{HC}_2\text{O}_4']$ approx.	$2 \cdot 10^{-1}$	$0,5 \cdot 10^{-1}$	$0,5 \cdot 10^{-1}$	$0,5 \cdot 10^{-1}$
$[\text{C}_2\text{O}_4'']$ approx.	$0,75 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$
Milligrammäquivalente $[\text{HC}_2\text{O}_4']$ pro 100 ccm	20	5	5	5

konzentration ist von Frl. G. LAURENTZ mittelst der Kinhydronmethode bestimmt worden. Die übrigen Ionenkonzentrationen in der Tabelle sind unter der Annahme berechnet, dass die Salze in der Lösung vollständig dissoziiert sind, was natürlich nur sehr approximativ richtig ist.

Tab. 1 zeigt, dass die Wasserstoffionenkonzentration in den verschiedenen Lösungen ziemlich weit heruntergebracht worden ist; in D ist $p_H = 4,36$. Die Oxalatlösung übt ihre Einwirkung auf die ausgefällten Kolloide der Bodenprobe durch Bildung von komplexen Ionen mit Eisen und Aluminium aus. Das wirksamste Ion ist dabei HC_2O_4' , das bei der Doppeloxalatbildung verbraucht wird. Man kann jedoch nicht die Wasserstoffionenkonzentration in einer Oxalatlösung so weit herunterbringen, ohne auch wesentlich die Menge von HC_2O_4' zu vermindern. Gleichzeitig muss man auch die Konzentration von C_2O_4'' durch Zusatz von neutralem Ammoniumoxalat stark vermehren. Die Folge ist, dass diejenigen Lösungen, die die niedrigste Wasserstoffionenkonzentration haben, auch relativ arm an dem wirksamsten Ion, aber reich an Ammoniumsalzen sind. Hiermit ist die Notwendigkeit gegeben, grosse Volumina Lösung anzuwenden und während der fortgesetzten Prozedur eine Menge Ammoniumsalze wegzuschaffen, welches letzteres ein ziemlich grosser technischer Übelstand ist. Schon die drei Lösungen B, C und D sind vom praktischen Gesichtspunkt aus fast allzu arm an HC_2O_4' -Ionen, was aus folgender Berechnung hervorgeht. Die Menge HC_2O_4' , ausgedrückt in Milligrammäquivalenten pro 100 ccm Lösung, ist in diesen nur 5. Enthält eine Bodenprobe 3,6 % Al_2O_3 -Kolloide und 1 % Fe_2O_3 -Kolloide, was durchaus nicht ungewöhnlich ist, so entspricht dies auf vier Gramm Boden die äquivalente Menge. Man muss daher bedeutend mehr als 100 ccm Oxalatlösung bei der ersten Extraktion nehmen, um einen einigermaßen grossen Überschuss von HC_2O_4' -Ionen zu erhalten.

Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen habe ich bei der ersten Extraktion von 100 bis 300 ccm angewandt (siehe die Tabellen 2, 4 und 5). Bei der Extraktion Nr. 2 habe ich dagegen stets 100 ccm verwendet und ebenso bei der Extraktion Nr. 3 in den Fällen, wo eine dritte Extraktion ausgeführt worden ist.

Versuche mit einer Orterde (B-Horizont) von einem Podsolprofil auf Moräne aus archaischen Gesteinen in Roklidén, Län Norrbotten. Über die Zusammensetzung der Orterde siehe Tab. 2. Tab. 3 illustriert die ausgeführten Versuche. In einigen Fällen ist eine dritte Extraktion gemacht worden, die in der Tabelle mit a nach der Nummer des betr. Versuchs bezeichnet ist.

Bei den Volumina der Extraktionsflüssigkeiten, die zur Verwendung gekommen sind, haben sich stets die HC_2O_4' -Ionen in beträchtlichem Über-

Tab. 2. Die Zusammensetzung der untersuchten Bodenproben.

	I	II	III
H ₂ O hydr.....	6,71 %	3,41 %	2,08 %
H ₂ O chem. geb.		3,80 »	6,80 »
Humus		3,12 »	3,12 »
SiO ₂	63,57 »	53,64 »	46,43 »
TiO ₂	0,36 »	nicht best.	0,94 »
Al ₂ O ₃	13,55 »	22,60 »	22,02 »
Fe ₂ O ₃	2,51 »	5,17 »	9,87 »
MgO	0,36 »	2,64 »	3,02 »
CaO	1,53 »	3,53 »	1,25 »
Na ₂ O	2,46 »	0,64 »	1,73 »
K ₂ O	2,65 »	4,48 »	3,64 »
CO ₂	nicht best.	0,23 »	nicht best.
Sa	100,16 %	100,14 %	100,90 %

- I. Orterde (B-Horizont) von Eisenhumuspodsol auf Moräne. Rokliden, Län Norrbotten.
 II. Eismeer-ton. Bollnäs, Län Hälsingland.
 III. Ton, aus Moräne geschlämmt. Rokliden, Län Norrbotten.

Tab. 3. Analyse von Orterde (B-Horizont) von einem Podsolprofil auf Moräne von Rokliden mittelst doppelter Extraktion mit verschiedenen Oxalatlösungen.

Oxatlösung	A			B	C		D	
Nr. des Versuches	1	2	3	4	5	5 a	6	6 a
Vol. Oxatlös. bei I. Extr.	100 ccm	100 ccm	100 ccm	200 ccm	300 ccm	100 ccm	300 ccm	100 ccm
Gewicht der Probe	2,15 g	2,16 g	2,01 g	2,378 g	2,657 g	2,657 g	2,501 g	2,501 g
SiO ₂	0,73 %	0,76 %	0,74 %	0,66 %	0,84 %	0,11 %	0,89 %	0,20 %
Al ₂ O ₃	3,67 »	3,64 »	3,65 »	3,54 »	3,52 »		3,62 »	
Fe ₂ O ₃	0,63 »	0,60 »	0,61 »	0,62 »	0,63 »		0,64 »	
Sa.	5,03 %	5,00 %	5,00 %	4,82 %	4,99 %	0,11 %	5,15 %	0,20 %

schuss befunden. In Übereinstimmung hiermit liegen keine grösseren Unterschiede bezüglich des Auslösungseffekts zwischen den verschiedenen Lösungen, besonders betreffs Fe und Al, vor. Indessen geschieht parallel mit der Komplexbildung stets ein gewisser Angriff auf die Bodenmineralien. Dieser Angriff wird durch hohe Wasserstoffionenkonzentration begünstigt. Vielleicht ist das der Grund, weshalb Lösung A einen etwas grösseren auslösenden Effekt als B und C zeigt. Der Unterschied ist jedoch so unbedeutend, dass er kaum eine Rolle spielt. Dagegen ist früher gezeigt worden, dass eine gesättigte Lösung von saurem Kaliumoxalat ($p_H = 2,18$) die Mineralien bedeutend mehr angreift, als Lösung A es tut (TAMM 1922, S. 402). Von Interesse ist, dass Lösung D eine gewisse Tendenz zu stärkerer Auslösung hat als B und C. Dies muss auf der Fähigkeit der Lösung beruhen, die Mineralien anzugreifen, kann aber

nicht mit der Wasserstoffionenkonzentration zusammenhängen, die in dieser Lösung am niedrigsten ist. Dagegen ist die Konzentration von NH_4 -Ionen am höchsten, und dies dürfte einwirken können, worüber mehr im folgenden.

In den dritten Extrakten sind die herausgelösten Mengen ungefähr normal (vgl. oben). Auch in diesem Fall ist indessen eine kräftigere Einwirkung von Lösung D wahrzunehmen.

Versuche mit Ton von Bollnäs, Län Hälsingland. Über die Zusammensetzung des Tons siehe Tab. 2. Die Tone in den Küstengegenden Norrlands sind durch unter Einwirkung des Inlandeises erfolgte Zermahlung von Graniten, Gneisen und ähnlichen Gesteinen zu Dimensionen von Tonpartikeln gebildet worden, während gleichzeitig eine gewisse chemische Einwirkung des Wassers geschehen ist. Der zu den Versuchen verwendete Ton ist sehr feinkörnig, enthält aber, wie unsere quartären Tone im allgemeinen, auch etwas Partikeln, grösser als $2\ \mu$. Die Probe ist ziemlich tief unter der Bodenoberfläche kompaktem, spaltenfreiem Ton mit Jahresschichten von 1—2 mm Dicke entnommen. Es ist unwahrscheinlich, dass Kolloide dem Ton haben zugeführt werden können, nachdem er einmal abgesetzt worden war, dagegen ist anzunehmen, dass er schon von vornherein eine gewisse Menge Kolloide enthalten hat, die bei der Verwitterung in dem Wasser, in welchem der Ton sich abgesetzt hat, gebildet worden sind. Das Resultat der Versuche mit dem Bollnästön wird in Tab. 4 wiedergegeben.

Tab. 4. Analyse von Ton von Bollnäs mittelst doppelter Extraktion mit verschiedenen Oxalatlösungen.

Oxalatlösung	A		B	C		D	
Nr. des Versuches	7	7 a	8	9	9 a	10	10 a
Vol. Oxalatlös. bei 1. Extr.	100 ccm	100 ccm	200 ccm	300 ccm	100 ccm	300 ccm	100 ccm
Gewicht der Probe.....	2,211 g	2,211 g	2,418 g	2,341 g	2,341 g	1,917 g	1,917 g
SiO_2	0,41 %	0,08 %	0,25 %	0,28 %	0,14 %	0,33 %	0,16 %
Al_2O_3	0,73 »	0,24 »	0,46 »	0,46 »	0,21 »	0,50 »	0,19 »
Fe_2O_3	1,03 »		0,71 »	0,52 »	0,24 »	0,68 »	0,29 »
Sa.	2,17 %	0,32 %	1,42 %	1,26 %	0,59 %	1,51 %	0,64 %

Berücksichtigt man, dass der Ton von Anfang an eine gewisse Menge bei Verwitterung gebildeter Kolloide enthalten muss, die natürlich in erster Linie durch die Oxalatlösung herausgelöst werden, so ist es klar, dass der Angriff auf die Mineralkörner selbst nicht gross ist. Er ist jedoch etwas grösser als bei Moränenböden (siehe die Orterde, oben). Dies geht auch daraus hervor, dass die dritten Extrakte ziemlich viel ausgelöste Stoffe enthalten. Wahrscheinlich hängt der grosse Unterschied im Aus-

lösungseffekt, den die verschiedenen Lösungen in diesem Versuch im Gegensatz zu dem Versuch mit der Orterde zeigen, auch damit zusammen, dass die Lösungen die Mineralpartikeln selbst angreifen. Diese werden verschieden zersetzt, je nach der Wasserstoffionenkonzentration und vielleicht auch nach der Ammoniumionenkonzentration (siehe unten). Die Lösung A löst anfangs am meisten heraus, andererseits aber hat das dritte Extrakt in diesem Versuche nur ziemlich wenig herausgelöst. Lösung C scheint die schwächste Einwirkung von den vierten zu haben, während man betreffs Lösung D hier wie in dem Versuch mit Orterde eine deutliche Zunahme des Angriffsvermögens wahrnehmen kann.

Der Versuch zeigt, dass bei Tonen, die nicht nur aus auf chemischem Wege gebildeten Kolloiden, sondern auch aus silikatischen Mineralien bestehen, die bis herunter zu kolloiden Dimensionen fein zerteilt worden sind, die Oxalatlösung nicht ganz so klare und eindeutige Resultate gibt, wie bei gröberen Bodenarten. Neben der Fähigkeit, die auf chemischem Wege gebildeten Kolloide zu lösen, kann man deutlich eine nicht ganz unbeträchtliche Fähigkeit wahrnehmen, auch die feinzerteilten Silikatmineralien zu lösen. Aus einem Ton löst m. a. W. die Oxalatlösung nicht nur Kolloide von bestimmter Art heraus, sondern sie zersetzt auch Mineralkörner von sehr kleinen Dimensionen. Dies steht im Einklang mit dem, was experimentell nachgewiesen worden ist (TAMM 1929), dass nämlich Feldspat, der zu Dimensionen von der Grösse $2\mu - 0,2\mu$ zermahlen worden ist, in hohem Grade von sauren Medien ($p_H = 3-6$) zersetzt wird. Die Oxalatmethode, auf Tone angewandt, ist daher nicht exakt. Sie kann aber gute Dienste leisten. Sie gibt nämlich einen Maximumwert der ausgefällten Kolloide an, der von grossem Interesse sein kann. Neuerdings hat WEIS (1932, S. 148) tonreiche Bodenschichten mit der Oxalatmethode geprüft. Er fand einen Gehalt von 0,62—0,92 % anorganischen Kolloiden ($Al_2O_3 + Fe_2O_3 + SiO_2$). Diese Menge ist nicht gross, und sie ist der obere Grenzwert für ausgefällte Kolloide. Die primären Mineralien wurden in diesem Falle offenbar ziemlich wenig angegriffen.

Versuche mit Tonpartikeln ($< 2\mu$), geschlämmt aus Moräne von Rokliden, Län Norrbotten. Die Moränenprobe wurde in zwei Meter Tiefe, also weit unter dem podsolierten Horizont, entnommen. Es ist jedoch nicht ganz ausgeschlossen, dass eine Absetzung von Aluminium- und Eisenkolloiden mittelst von der Bodenoberfläche herkommenden Wassers stattgefunden hat. Die Probe wurde nach ATTERBERG mit einer Fallhöhe von 5 cm und einer Fallzeit von 4 Stunden geschlämmt. Was dabei aufgeschlämmt blieb, wurde als unter 2μ liegend angesehen. Der Schlamm machte 5 % von dem Gewicht der gesiebten Moränenprobe aus (Siebung

durch ein 2-mm-Sieb). Das Resultat der Versuche ist aus Tab. 5 ersichtlich.

Tab. 5. Analyse von Tonpartikeln aus Moräne von Rokliden mittelst doppelter Extraktion mit verschiedenen Oxalatlösungen.

Oxalatlösung	A	B	C		D	
Nr. des Versuches	I 1	I 2	I 3	I 3 a	I 4	I 4 a
Vol. Oxalatlös. bei 1. Extr.	100 ccm	200 ccm	300 ccm	100 ccm	300 ccm	100 ccm
Gewicht der Probe	1,561 g	1,423 g	1,012 g	1,012 g	1,098 g	1,098 g
SiO ₂	1,79 %	1,67 %	1,60 %	0,44 %	1,98 %	0,50 %
Al ₂ O ₃	5,10 »	4,50 »	4,67 »	0,63 »	4,80 »	0,66 »
Fe ₂ O ₃	2,81 »	2,37 »	2,49 »	0,44 »	2,56 »	0,41 »
Sa.	9,70 %	8,54 %	8,76 %	1,51 %	9,34 %	1,57 %

Im Gegensatz zu dem Versuch mit dem Ton zeigen hier die verschiedenen Lösungen einen ziemlich gleichartigen Effekt. Dies deutet darauf hin, dass in der untersuchten Probe chemisch ausgefällte Kolloide eine grosse Rolle spielen. Eine Analyse der ursprünglichen Moränenprobe mittelst der Oxalatmethode ergab als Resultat 0,08 % SiO₂ und 0,60 % Al₂O₃ + Fe₂O₃, also insgesamt 0,68 % Kolloide. In dem Schlamm ist die Summe derselben Kolloide nahezu 10 %, was za. 0,5 % der Moränenprobe entspricht. Es geht hieraus hervor, dass ein sehr grosser Teil der Kolloide der ursprünglichen Moränenprobe wirklich in dem Schlamm vorhanden sein dürfte. Hätte ich die Moränenprobe nach GEDROIZ' Methode mittelst Sättigung mit Na-Ionen vor der Schlämmung dispergiert, so würde vermutlich die Übereinstimmung noch besser ausgefallen sein. Unter allen Umständen ist es klar, dass der Tonschlamm reich an ausgefällten Kolloiden ist, d. h. dass er einen hohen Gehalt an oxalatlöslichen Stoffen hat.

Dass auch die Mineralpartikeln angegriffen werden, ist indessen auch deutlich, was vor allem aus den Analysen der dritten Extrakte hervorgeht. Auch in diesem Falle scheint die Lösung D einen stärkeren Effekt als C zu haben. Da somit diese Tendenz sich in allen drei Versuchsreihen bemerkbar gemacht hat, kann sie nicht gut auf einem Zufall beruhen. Die Lösung D unterscheidet sich von B und C durch niedrigere Wasserstoffionenkonzentration, aber höhere Ammoniumionenkonzentration. Es erscheint da die Annahme berechtigt, dass bei höherer Ammoniumionenkonzentration ein relativ kräftiger Austausch zwischen Ammoniumionen und den Kationen der Mineralien beginnt. Man kann sich vielleicht denken, dass derartige Ionenaustauschprozesse in gewissen Fällen zur Entstehung von Ammoniumsilikaten führen, die nicht stabil sind, sondern zerfallen.

Der Versuch bestätigt die oben mit Ton erhaltenen Resultate, d. h. dass die Oxalatlösung nicht nur die auf chemischem Wege ausgefällten Kolloide auflöst, sondern auch sehr kleine Mineralpartikeln angreift. Wenn ein Ton nur aus ausgefällten Kolloiden besteht, so werden diese wahrscheinlich von der Oxalatlösung völlig zersetzt und aufgelöst. Es läge daher Anlass vor, sie an wirklichen Verwitterungstonen, an Lateriten o. dgl., zu prüfen. Dies ist noch nicht geschehen, wahrscheinlich hat man aber in der Oxalatlösung ein Hilfsmittel, das bei der Untersuchung solcher Bodenarten wertvoll sein würde.

Zusammen gewähren die drei Versuchsserien mit Orterde, mit Ton und mit Tonpartikeln aus Moräne eine Möglichkeit, zu beurteilen, welche von den verwendeten Oxalatlösungen am geeignetsten ist. Es ist klar, dass die Lösungen B und C eine etwas schwächere Einwirkung auf die Mineralpartikeln als A und D ausüben. Der Unterschied zwischen A, B und C in bezug auf Orterde auf Moräne ist jedoch äusserst unbedeutend. Vom analysetechnischen Gesichtspunkt aus sind B und C entschieden A unterlegen. Für gröbere Bodenarten liegt daher kein Anlass vor, von A abzugehen, welche Lösung auch bisher durch meine eigenen und LUNDBLAD'S Untersuchungen am besten erprobt worden ist. Für eventuelle Untersuchungen toniger Böden dürfte vielleicht B oder C sich als geeigneter erweisen als A. D ist unter allen Umständen am wenigsten geeignet, da diese Lösung am reichsten an Ammoniumsalzen ist und ausserdem einen höheren Zersetzungseffekt auf die Mineralien zeigt als B wie auch C.

Die geeignetste Extraktionszeit bei Analyse von Bodenproben mittelst Oxalatlösung.

Schon früher wurde gezeigt (TAMM 1922), dass 2—3 Minuten langes Schütteln einer Bodenprobe mit Oxalatlösung (Lösung A) hinreichend war, um das allermeiste von dem Kolloidkomplex des Bodens in Lösung zu bringen. Nach 15—30 Minuten Schütteln hatte alles Wesentliche sich gelöst. Der Sicherheit wegen blieb ich indessen bei einer Schüttelzeit von 60 Minuten, welche Zeit jedoch unnötig lang und übrigens geradezu unzweckmässig war, da eben die mechanische Reibung zwischen Mineralkörnern in einer sauren Flüssigkeit eine relativ kräftige Zersetzung der Silikate mit sich bringen kann (siehe TAMM 1929). Je längere Zeit man eine Bodenprobe schüttelt, um so mehr können demnach die Mineralien dank der mechanischen Reibung zwischen den Mineralpartikeln zersetzt werden. Unter solchen Umständen erschien es wünschenswert, die Länge der Schüttelzeit zu reduzieren. Eine Zeit von za. 15—20 Minuten hat

sich als hinreichend erwiesen, aber es dürfte vorsichtiger sein, die Zeit nicht zu kurz zu bemessen. Ich bin daher nunmehr dazu übergegangen, eine Schüttelzeit von 30 Minuten für jede Extraktion anzuwenden, also insgesamt bei jeder Analyse 60 Minuten gegen frühere 120 Minuten.

Als Beispiel sei hier die Analyse einer und derselben Bodenprobe mit Oxalatlösung A unter Anwendung verschiedener Schüttelzeiten mitgeteilt. Nr. 1 wurde 60+60 Minuten, Nr. 2 30+30 Minuten lang geschüttelt.

$$1. \text{SiO}_2 = 1,33 \%, \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 6,26 \%$$

$$2. \text{SiO}_2 = 1,36 \%, \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 6,21 \%$$

Die gute Übereinstimmung zwischen den beiden Analysen zeigt, dass die kürzere Zeit einen vollbefriedigenden Wert des Gehalts an Kolloiden gibt.

Bei Untersuchungen mittelst der Oxalatmethode ist es unter allen Umständen zweckmässig, bei Behandlung einer Serie Bodenproben von einem bestimmten Typus durch erneute Extraktion des Rückstandes nach den vorgeschriebenen zwei ersten Extraktionen sich davon zu überzeugen, dass der ganze Kolloidkomplex wirklich in Lösung gegangen ist. Bei Böden, die nicht tonreich sind, darf man bei einer solchen dritten Extraktion nicht mehr als 0,1—0,2 % feuerfeste Bestandteile in dem Oxalatextrakt finden. Man erhält so eine Kontrolle über die Arbeitsweise der Methode, welche Kontrolle jedoch nicht in jedem Einzelfalle wiederholt zu werden braucht.

Als zweckmässigste Zeitdauer für das Schütteln von Bodenproben mit Oxalatlösung empfehle ich dreissig Minuten für jede Extraktion.

Über das Verhalten der Kieselsäure bei Extraktion mit Oxalatlösung.

In meiner früheren Arbeit über die Oxalatmethode (1922) führte ich Bestimmungen der kolloidalen Kieselsäure in einigen repräsentativen Bodenproben teils mittelst der Oxalatmethode und teils mittelst Natronlauge gemäss einer von A. ATTERBERG empfohlenen Methode (ATTERBERG, 1908, S. 379) aus, welche Methode ursprünglich von VAN BEMMELEN herrührt. Gemäss dieser Methode schüttelt man die zu untersuchende Bodenprobe 3 Minuten lang mit 3,5 %-igem NaOH bei einer Temperatur von 50° C. Diese Extraktionsmethode stimmt sehr nahe mit GEDROIZ' oben (S. 5) erwähnter Methode überein. Der Unterschied zwischen beiden ist der, dass GEDROIZ KOH von ungefähr derselben Normalität wie die Natronlauge in VAN BEMMELEN'S Methode verwendet, und dass er die Bodenprobe mit der Lauge 30 Minuten lang in Wasserbad mit Umschütteln alle 10 Minuten erhitzt, statt des oben angegebenen Ver-

fahrens. Bei der Ausführung meiner Untersuchung war mir GEDROIZ' Methode unbekannt. Es ist indessen undenkbar, dass GEDROIZ' und VAN BEMMELEN'S Methoden zu nennenswert verschiedenen Resultaten führen können. Tabelle 6 gibt die ausgeführten Bestimmungen von Kieselsäure mittelst der NaOH-Methode und der Oxalatmethode wieder.

Tab. 6. Bestimmung von SiO_2 in einigen an Kolloiden angereicherten Bodenproben mittelst der Oxalatmethode und der NaOH-Methode.

	NaOH-Methode	Oxalatmethode
Nr. 46. Orterde auf Moräne.....	0,75 %	0,79 %
Nr. 8. Orterde auf Moräne.....	0,46 %	0,50 %
Nr. 67. Orterde auf schluffhaltigem Feinsand	0,13 %	0,10 %
Nr. 171. Braunerde auf Moräne von Gabbro ¹	0,47 %	0,53 %

Aus Tab. 6 ist ersichtlich, dass die Oxalatlösung (Lösung A) fast genau so viel Kieselsäure aus den untersuchten Bodenproben extrahiert wie die Natronlauge.

Die wahrscheinlichste Erklärung dafür, dass die Kieselsäure von der Oxalatlösung aufgelöst wird, ist die, dass sie als Kolloid damit dispergiert wird, dass der einmal ausgefällte Kolloidkomplex durch die Reaktion der Eisen- und Aluminiumkomponenten mit den $\text{HC}_2\text{O}_4'$ -Ionen zersprengt wird. Auch die Humuskomponente geht dabei, wie oben erwähnt, grossenteils in Lösung und zwar in weit höherem Grade als bei Extraktion mit anderen sauren Flüssigkeiten. Es ist ziemlich wahrscheinlich, dass eine komplizierte Schutzkolloidwirkung seitens der Humusstoffe gegenüber der Kieselsäure vorliegt. Um die Auflösung der Kieselsäure in der Oxalatflüssigkeit näher zu beleuchten, habe ich einige Versuche ausgeführt, welche die Anwendbarkeit der Oxalatmethode zur Bestimmung des Gehaltes an kolloidaler Kieselsäure illustrieren.

Versuch 1. Eine an Kieselsäure ungewöhnlich reiche Orterdeprobe (auf Moräne von Kulbäcksliden, Län Västerbotten) wurde ausgewählt. Die fragliche Probe war bereits früher mittelst der Oxalatmethode auf gewöhnliche Weise analysiert, wobei man als Bestandteile erhalten hatte: 1,33 % SiO_2 , 4,93 % Al_2O_3 , 1,33 % Fe_2O_3 und dazu 6,40 % Humus. Die Kieselsäure wurde nun teils mittelst VAN BEMMELEN'S NaOH-Methode, teils viermal mittelst der Oxalatmethode bestimmt. Dabei wurden die Oxalatrextrakte durch ein Membranfilter (Nr. 2, Membranfiltergesellschaft in Göttingen) statt durch gewöhnliche Papierfilter filtriert. Das Resultat war folgendes: mit der NaOH-Methode 1,33 % SiO_2 ; mit der Oxalatmethode 1,36, 1,36, 1,36 und 1,38 % SiO_2 . Die Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Methoden ist befriedigend und zeigt, dass das Membranfilter die Kieselsäure nicht zurückhält. Da die

¹ Eigentlich *Hyperit*, ein in Schweden vorkommendes, gabbroähnliches Gestein.

Ultrafiltrierung eine sehr grosse Zeitersparnis beim Ausführen der Analyse bedeutet, bin ich nunmehr ganz zu diesem Verfahren übergegangen, und zwar kann dabei gewöhnlich Membranfilter Nr. 1, das grobporigste, verwendet werden, wobei das Filtrieren sehr rasch erfolgt. Der Rückstand nach der Oxalatextraktion (letztangeführte Analyse) wurde einer Extraktion mit NaOH nach VAN BEMMELEN unterzogen, um festzustellen, ob etwa noch kolloidale Kieselsäure in der Probe nach der Behandlung mit Oxalatlösung vorhanden war. Das Resultat war nur 0,06 % SiO_2 , ein ganz geringfügiger Betrag, besonders wenn man bedenkt, dass die Bodenminerale sicherlich in gewissem Ausmasse von der Natronlauge ebensowohl wie von der Oxalatlösung zersetzt werden. Der angestellte Versuch zeigt, dass die Oxalatlösung völlig anwendbar ist, um die ausgefällte, kolloidale Kieselsäure in dem hier vorliegenden Falle zu bestimmen.

Versuch 2. Der vorige Versuch war mit einer an Humusstoffen reichen Bodenprobe ausgeführt worden. Wenn die Humusstoffe eine Rolle für die Löslichkeit der Kieselsäure spielten, konnte man schlechtere Resultate mit einer humusarmen Probe erwarten. Zu Versuchen wurde daher eine Moränenprobe ausgewählt, die demselben Profil wie die vorige Probe entnommen war. Sie war früher mittelst der Oxalatmethode analysiert und als 0,22 % SiO_2 , 1,01 % Al_2O_3 und 0,35 % Fe_2O_3 sowie ausserdem nur 0,43 % Humus enthaltend befunden worden. Eine neue Bestimmung der Kieselsäure mittelst der Oxalatmethode ergab 0,18 % SiO_2 . Der Rückstand nach dieser Extraktion wurde mit NaOH nach VAN BEMMELEN behandelt, wobei nur noch weitere 0,03 % SiO_2 herausgelöst wurden. Eine Bestimmung des Kieselsäuregehalts in der ursprünglichen Probe mittelst der NaOH-Methode ergab als Resultat 0,21 % SiO_2 . Aus den angeführten Ziffern geht hervor, dass auch in einer humusarmen Probe die ausgefällte Kieselsäure sich sehr gut mittelst der Oxalatmethode bestimmen lässt.

Versuch 3. Um die Frage nach der Rolle der Humusstoffe bei der Dispergierung der Kieselsäure in der Oxalatlösung zu beleuchten, wäre es von grossem Interesse, ein absolut humusfreies Substrat zu untersuchen, das gleichzeitig reich an Aluminium ist, dem Kolloid, das in den Bodenproben stets in grösserer oder geringerer Menge vorhanden ist. Als geeignetes Substrat habe ich feingeriebenen Feldspat (Mikroklin) verwendet. Die Grösse der verwendeten Partikeln liegt zum allergrössten Teil unter 2 μ . Ein solches Pulver (gemischt mit etwas Quarzpartikeln) wird dadurch erhalten, dass man die Feldspatstücke in reinem Wasser in einem rotierenden Quarzglaszylinder sich gegeneinander reiben lässt (siehe TAMM 1929, 1930).

1,1011 g lufttrockenes Feldspatpulver wurde in gewöhnlicher Weise mit Oxalatlösung extrahiert. Hierbei wurden 0,0040 g oder 0,36 % SiO_2 und 0,0273 g oder 2,48 % Al_2O_3 herausgelöst. Der Versuch zeigt, dass die Oxalatlösung in ziemlich weitem Ausmasse das Feldspatpulver, das za. 19 % Al_2O_3 enthält, zu zersetzen vermag. Man findet, dass etwa 13 % von dem Aluminium des Feldspats in Lösung gegangen ist. Hierbei müssen auch grosse Mengen Kieselsäure, 0,0967 g, entsprechend 8,75 % von dem Gewicht des Feldspatpulvers, freigemacht worden sein. Da nur 0,0040 g davon in der Oxalatlösung sich wiederfand, ist es klar, dass diese den allergrössten Teil der freigemachten Kieselsäure nicht aufzulösen vermocht hat. Hierbei ist zu beachten, dass die gefundene Menge gelöster Kieselsäure nur ein Bruchteil der

Menge ist, die in mehreren Fällen bei Extraktion von Bodenproben mit Oxalatlösung in Lösung gegangen ist.

Der Rückstand nach der Oxalatextraktion wurde mittelst der NaOH-Methode analysiert: 0,9415 g lufttrockener Rückstand wurde mit NaOH nach der oben angegebenen Methode behandelt. Dabei wurden in der Lösung erhalten 0,1999 g oder 12,72 % SiO_2 sowie 0,0085 g oder 0,90 % Al_2O_3 . Diese Untersuchung zeigt, dass die bei der Oxalatbehandlung freigemachte Kieselsäure von der Natronlauge aufgelöst wurde, und dass diese letztere offenbar noch weiterhin etwas Feldspat zu zersetzen vermag. Zusammen haben die Oxalatlösung und die Natronlauge 3,4 % Al_2O_3 und 13,1 % SiO_2 aus dem Feldspatpulver herausgelöst.

Der angestellte Versuch zeigt mit aller Deutlichkeit, dass die Oxalatlösung freie kolloidale Kieselsäure, die nicht die Komponente eines humushaltigen Kolloidkomplexes bildet, nicht löst. Von grossem Interesse ist es ausserdem, dass die Oxalatlösung ($\text{pH} = 3,25$) ungefähr dieselbe Menge Feldspatpulver zersetzt, wie Salzsäure es bei Titrierung auf $\text{pH} = 3$ tut (TAMM 1929). Von 0,5 g Feldspatpulver, suspendiert in 50 ccm Wasser, das mit HCl auf diesen pH -Wert titriert wurde, wurde nämlich in Lösung 0,0119 g oder 2,38 % Al_2O_3 erhalten, während die Oxalatlösung 2,48 % herauslöste. Es illustriert dies die Tatsache, dass es die Wasserstoffionen in der Oxalatlösung sind, die in erster Linie bei der Einwirkung derselben auf die Mineralien wirksam sind.

Versuch 4. Zu 2,1085 g der Bodenprobe, die in Versuch 1 angewandt wurde (Kieselsäuregehalt 1,33—1,38 %) wurde 0,4498 g von dem in Versuch 3 angewandten Feldspatpulver hinzugesetzt. Hiernach wurde die erhaltene Mischung mit Oxalatlösung in gewöhnlicher Weise behufs Bestimmung der Kieselsäure behandelt. Das Resultat war, dass 0,0313 g SiO_2 oder 1,49 % des Gewichts der Bodenprobe in der Oxalatlösung gelöst wurde. Dieser Versuch zeigt, dass nur eine unbedeutende Quantität aus dem Feldspatpulver herausgelöst worden ist, da ja bereits die Bodenprobe 1,35 % oxalatlösliche Kieselsäure enthält. Der Rückstand nach der Extraktion mit Oxalatlösung wurde mit NaOH nach VAN BEMMELEN behandelt. Das Resultat war, dass weitere 0,0433 g SiO_2 oder 9,65 % von dem Gewicht des zugeführten Feldspatpulvers in Lösung ging.

Aus dem Versuch geht hervor, dass die Kieselsäure des Feldspatpulvers nicht nennenswert von der Oxalatlösung aufgelöst wird, trotzdem Humusstoffe in reichlicher Menge anwesend sind, da ja die angewandte Bodenprobe 6,40 % Humus enthält, wovon der allergrösste Teil in die Oxalatlösung in Lösung geht. Die Oxalatlösung zersetzt in hohem Grade das zugeführte Feldspatpulver, aber dessen Kieselsäure wird nicht durch die Oxalatflüssigkeit dispergiert. Der Versuch ergibt somit dasselbe Resultat wie der vorhergehende Versuch, nämlich dass die Oxalatlösung nur diejenige Kieselsäure zu lösen vermag, die sich als Komponente in einem fertiggebildeten Kolloidkomplex befindet, nicht dagegen freie Kieselsäure im allgemeinen.

Das Resultat der Versuche stützt stark die Auffassung, dass die Kieselsäure damit dispergiert wird, dass der einmal ausgefällte Kolloidkomplex gesprengt wird. Hieraus folgt, dass die Oxalatmethode sehr geeignet ist

zur Bestimmung ausgefällter Kieselsäure in Böden, die einen Kolloidkomplex von demselben Typus wie die untersuchten Orterden bzw. Braunerden besitzen. Betreffs Böden anderen Typus muss man dagegen die Oxalatmethode mittelst der NaOH-Methode kontrollieren, bevor man sich auf ihr Resultat zu verlassen wagt. Diese Kontrolle dürfte indessen nur an einzelnen Typenproben ausgeführt zu werden brauchen.

Die Oxalatlösung dispergiert eine Kieselsäure, die sich als Komponente des Gelkomplexes der untersuchten Böden findet, dagegen nicht eine Kieselsäure, die auf irgendeine andere Weise freigemacht worden ist.

Zusammenfassung der Resultate einschliesslich der Erfahrungen, die früher von mir (1922) und von Lundblad (1924) gemacht worden sind.

1. Die anfangs benutzte Konzentration der Oxalatlösung (Lösung A, Tab. 1) ist die geeignetste für gröbere Böden. Für Tone dürfte Lösung B oder C zu empfehlen sein.

2. Die Oxalatextraktion wird in der Weise ausgeführt, dass 2—5 g von der Bodenprobe 30 Minuten lang mit 100 ccm der Oxalatlösung geschüttelt werden, worauf man ultrafiltriert (Membranfilter Nr. 1 von der Membranfiltergesellschaft in Göttingen). Der Filtrerrückstand wird weitere 30 Minuten lang mit 100 ccm frischer Oxalatlösung geschüttelt, ultrafiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Die beiden Filtrate werden vereinigt und analysiert. Als Kontrolle kann man den Filtrerrückstand noch einmal extrahieren; dabei soll bei gröberen Böden nur eine ganz unbedeutende Menge in Lösung gehen.

3. Bei gröberen Böden, d. h. Böden, die keine nennenswerten Mengen Ton (Partikeln $< 2 \mu$) enthalten, liefert die Methode gute Werte für die ausgeflockten Kolloide, und die Bodenmineralien werden nur ganz unbedeutend angegriffen. Bei tonigen Böden sind die Resultate nicht so eindeutig. Hierbei werden nicht nur vorhandene, ausgefällte Kolloide, sondern auch nicht ganz unbedeutende Mengen von den feinsten, primären Mineralpartikeln aufgelöst. Die Oxalatmethode gibt indessen einen Maximumwert der ausgefällten Kolloide an, der oft von grossem Interesse sein kann. Die Oxalatlösung greift natürlich die primären Bodenmineralien schwächer an als andere Reagenzien mit höherer Wasserstoffionenkonzentration, die oft bei Bodenanalysen zur Verwendung gekommen sind. Die Oxalatmethode kann somit auch bei tonreichen Böden gute Dienste leisten, die Resultate müssen jedoch in diesem Falle mit gewisser Vorsicht diskutiert werden.

4. Die Kieselsäure wird von der Oxalatlösung aus gewöhnlichen Orter-

den und Braunerden in derselben Ausdehnung herausgelöst wie von verdünnter Natronlauge. Dies scheint damit zusammenzuhängen, dass die HC_2O_4 -Ionen den Gelkomplex, der zuvor in dem Boden ausgeflockt worden ist, dadurch dispergieren, dass sie komplexe Ionen mit der Aluminium- und der Eisenkomponente bilden. Freie, kolloidale Kieselsäure, die nicht Komponente eines derartigen Gelkomplexes ist, wird nicht in nennenswertem Ausmasse von der Oxalatlösung gelöst.

Die Oxalatmethode hat sich somit bei der vorgenommenen Nachprüfung als sehr geeignet zur Bestimmung des Gehaltes an ausgefällten, anorganischen Kolloiden, besonders in Tonarmen Böden, erwiesen. Es mag hier hervorgehoben werden, dass auch die kleinen Mengen ausgefällter Titan- und Manganverbindungen mit der Oxalatmethode bestimmt werden können.

Angeführte Litteratur.

- GEDROIZ, K. K. 1926. Chemische Bodenanalyse. Berlin.
- 1929. Der adsorbierende Bodenkomplex und die adsorbierten Bodenkationen als Grundlage der genetischen Bodenklassifikation. Kolloidchemische Beihefte V, Band XXIX, S. 149—260. Dresden und Leipzig.
- GOLDSCHMIDT, V. M. o. JOHNSON, E. 1922. Glimmermineralernes Betydning som Kalikilde for Planterne. Mit deutscher Zusammenfassung: Die Bedeutung der Glimmerminerale als Kaliquelle für die Pflanzen. Norges Geologiske Undersøgelser, nr 108. Kristiania.
- LUNDBLAD, K. 1924. Ett bidrag till kännedom om brunjords- eller mulljordstypens egenskaper och degeneration i södra Sverige. Mit deutschem Resümee: Ein Beitrag zur Kenntnis der Eigenschaften und der Degeneration der Bodenarten vom Braunerdetypus im südlichen Schweden. Medd. fr. Statens Skogsförsöksanstalt 21, S. 1—48. Stockholm.
- MATTSON, S. 1931. The Laws of Soil Colloidal Behavior: IV. Isoelectric Precipitates. Soil Science, XXXI, p. 57—77.
- ODÉN, S. 1927. Om jordens surhetsgrad, buffertverkan och kalkbehov. With english Summary. Meddelande nr 318 från Centralanstalten för försöksväsendet på jordbruksområdet. Stockholm.
- TAMM, O. 1922. Eine Methode zur Bestimmung der anorganischen Komponente des Gelkomplexes im Boden. Medd. fr. Statens Skogsförsöksanstalt 19, S. 387—404. Stockholm.
- 1929. An Experimental Study on Clay Formation and Weathering of Felspars. Medd. fr. Statens Skogsförsöksanstalt 25, S. 1—18. Stockholm.
- 1930. Experimentelle Studien über die Verwitterung und Tonbildung von Feldspäten. Chemie der Erde, IV, S. 420—430. Jena.
- Studier över jordmånstyper och deras förhållande till markens hydrologi i nordsvenska moränterränger. — Studien über Bodentypen und ihre Beziehungen zu den hydrologischen Verhältnissen in nordschwedischen Waldterrains. Medd. fr. Statens Skogsförsöksanstalt 26, S. 163—408. Stockholm.
- WEIS, FR. 1929. Fysiske og kemiske Undersøgelser over danske Hedejorder. English Summary: Physical and Chemical Investigations on Danish Heath Soils (Podsols) especially as to their Colloid and Nitrogen Content. Det kgl. Danske Videnskabernes Selskab. Biologiske Meddelelser. VII: 9. København.
- WEIS, FR., 1932. Fortsatte fysiske og kemiske Undersøgelser over danske Hedejorder og andre Podsoldannelser. English Summary: Further Investigations on Danish Heath Soils and other Podsols. Det kgl. Danske Videnskabernes Selskab. Biologiske Meddelelser. X: 3. København.
- WIEGNER, G. u. PALLMAN, H. 1929. Über Wasserstoff- und Hydroxylschwärmionen um suspendierte Teilchen und dispergierte Ultramikronen. Verhandl. der II. Kommission der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft, Teil B, S. 92—144. Budapest.
- WITTICH. 1930. Untersuchungen über den Einfluss des Kahlschlagcs auf den Bodenzustand. Hannover.

SAMMANFATTNING.

Om oxalatmetodens användning vid kemisk jordanalys.

År 1922 offentliggjorde förf. en metod att bestämma ett jordprovs halt av utfällda, kolloidala mängder av kiselsyra (SiO_2), aluminiumoxid (Al_2O_3) och järnoxid (Fe_2O_3) förmedelst dubbel extraktion med en lösning av surt ammoniumoxalat i blandning med neutralt ammoniumoxalat. Denna lösning har en låg vätejonkoncentration, vilken inom vissa gränser kan regleras genom tillsats av neutralt ammoniumoxalat. På grund av den låga vätejonkoncentrationen blir lösningens angrepp på jordens primära mineralpartiklar mycket obetydligt, åtminstone när det rör sig om jordarter, grövre än lera, samtidigt som befintliga mängder av utfällda Al_2O_3 - och Fe_2O_3 -kolloider (ävensom utfällda mangan- och titanföreningar m. m.) gå i lösning till följd av oxalationernas komplexbildande förmåga. Härvid spränges av allt att döma hela gelkomplexet i jorden och SiO_2 -kolloiden såväl som avsevärda mängder humuskolloider gå i lösning.

Efter den första granskningen av metoden kvarstodo emellertid ännu vissa frågor olösta. En närmare undersökning av metodens sätt att arbeta i vissa speciella fall syntes därför önskvärd, desto mer som den börjat användas av olika forskare både i Sverige och andra länder. Också med hänsyn till den utveckling, som under de senaste tio åren försiggått på det jordanalytiska området syntes en sådan undersökning böra företagas.

Den nu utförda granskningen av oxalatmetodens sätt att arbeta har omfattat följande spörsmål:

1. Om oxalatlösningens lämpligaste sammansättning.
2. Om lämpligaste extraktionstid samt om lämpligaste sätt att filtrera extrakten.
3. Om möjligheten att använda oxalatmetoden för analys av lerrika jordar.
4. Om kiselsyrans förhållande vid extraktion av jord med oxalatlösning.

Resultatet av granskningen kan sammanfattas på följande sätt:

1. Den från början använda sammansättningen på oxalatlösningen (lösning A, tabell 1) är den lämpligaste för jordar, som ej äro rika på ler. För de senare är möjligen lösning B eller C (tabell 1) att föredraga.

2. Den lämpligaste extraktionstiden är 30 minuter. 2—5 gram jord skakas 30 minuter med 100 c. c. oxalatlösning och ultrafiltreras därefter genom ett grovporigt membranfilter. Återstoden på filtret skakas ytterligare i 30 minuter med 100 c. c. frisk oxalatlösning och filtreras genom samma filtrum. De båda filtraten sammanslås och analyseras.

3. Ur lerrika jordar utlöser oxalatlösningen ej obetydligt mera än de utfällda kolloiderna, vilket sammanhänger med att dess vätejoner i märkbar grad angripa mineralpartiklar, om dessa äro tillräckligt små ($< 2 \mu$). Detta angrepp är dock svagare än det som förekommer vid användande av andra, surare extraktionsvätskor. Oxalatmetoden ger sålunda, använd på leror, ett maximumvärde för de utfällda kolloiderna.

4. Kiselsyra utlöses ur jordproven av oxalatlösningen i samma grad som av utspädda alkalier. Fenomenet beror tydligen på oxalatlösningens allmänna

förmåga att dispergera jordens gelkomplex. Däremot löser ej oxalatvätskan kiselsyra, som frigjorts på annat sätt.

Oxalatmetoden är sålunda mycket lämplig för bestämning av halten oorganiska kolloider i svenska skogsjordar, speciellt om de ej äro särskilt lerrika. Även på sådana kan emellertid metoden i flera fall med fördel användas, ehuru dess resultat måste diskuteras med en viss försiktighet.
